

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 197 34 259 A 1

21 Aktenzeichen: 197 34 259.0  
22 Anmeldetag: 7. 8. 97  
48 Offenlegungstag: 11. 2. 99

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 10 J 3/20  
C 01 B 3/32  
C 01 B 3/56  
B 01 D 53/22  
H 01 M 8/06  
C 07 C 31/04  
F 03 G 7/00  
// C07C 29/151

DE 197 34 259 A 1

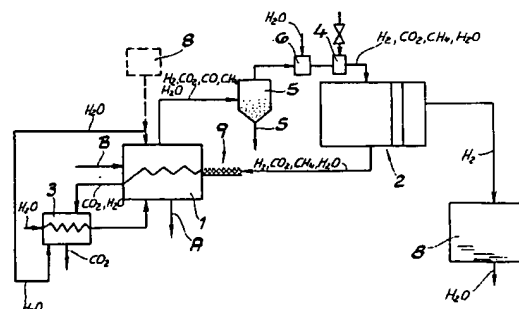
71 Anmelder:  
Gallin-Ast, Hannelore, 85253 Erdweg, DE  
74 Vertreter:  
Honke und Kollegen, 45127 Essen

72 Erfinder:  
Antrag auf Nichtnennung

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, insbesondere hochreinem Wasserstoff, im Zuge der Vergasung von Biorohstoffen

57 Es handelt sich um ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, insbesondere hochreinem Wasserstoff, im Zuge der Vergasung von Biorohstoffen (B), insbesondere Gräsern, in einer Reaktionszone, wonach der Biorohstoff (B) in einem Verdampfungsreaktor (1) in Anwesenheit von zugeführtem Wasserdampf zu einem Wasserstoff enthaltenden Rohgas vergast wird. Ferner wird die Temperatur im Verdampfungsreaktor (1) in der Reaktionszone so eingestellt, daß der Dampfdruck auswählbarer Bestandteile der Biorohstoffe (B), z. B. Mineralien, so gering ist, daß diese Bestandteile mit während der Vergasung anfallender Asche (A) aus dem Prozeß ausgetragen werden. Abschließend wird der Wasserstoff mittels eines Heißgasfilters aus dem Rohgas ausgeschleust.

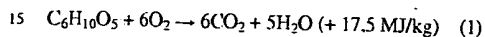


DE 197 34 259 A 1

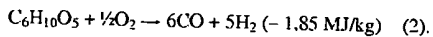
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff, insbesondere hochreinem Wasserstoff, im Zuge der Vergasung von insbesondere Biorohstoffen, z. B. Gräsern, in einer Reaktionszone.

- Es ist bekannt, Biorohstoffe mittels Wasserdampf zu einem Wasserstoff enthaltenden Rohgas zu vergasen (vgl. beispielsweise die DE-OS 43 28 379). Als Biorohstoffe werden allgemein alle regenerativen Rohstoffe bezeichnet, die in Abhängigkeit von Vegetationsperioden einer Region (beliebig) wieder herstellbar sind. Ein Biorohstoff kann prinzipiell mit noch intakter Zellstruktur oder mit des integrierter Struktur, beispielsweise als feines Pulver, zur Verfügung gestellt werden. Im Rahmen der Erfindung sei mit Biorohstoff insbesondere auch Klärschlamm, städtischer Müll und Grünverschnitt bezeichnet. Ja sogar Kunststoffe, Öle, Fette usw. einschließlich Dioxin- oder PCB (polychlorierte Biphenyle)-belasteter Stoffe, die u. a. in Klärschlämmen vorkommen, können verwendet werden. Da Biorohstoffe im wesentlichen die Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) enthalten und eiweiß- sowie schwefelarm sind, wird unter Annahme einer allgemeinen Zusammensetzung wie  $C_6H_{10}O_5$  bei einer Verbrennung Wärme nach der Formel:



erzeugt. Bei Sauerstoffmangel und Wärmezufuhr findet eine Vergasung statt:



Sofern bei einer Verbrennung als Biorohstoff sogenannter Grünverschnitt mit einem hohen Anteil an Gräsern zum Einsatz kommt, ist aufgrund deren Anteil an Mineralstoffen mit hohem Kaliumanteil mit Verschlackungsproblemen zu rechnen.

- Demgegenüber ist die Verbrennung und auch die autotherme Vergasung von Holz oder Holzbestandteilen technisch einfach beherrschbar. Bei einer autothermen Vergasung von beispielsweise Holzbachschnitzeln wird die zur Vergasung benötigte Wärme durch Verbrennung eines Teils des gewonnenen Gases in derselben Anlage erzeugt, wobei Verschlackungen oder ein Zusetzen der Anlage nicht zu befürchten sind. Für Grünverschnitt, insbesondere Gräser, gilt dies nicht. Denn eine Vergasung von Grünverschnitt ist nur unter erheblichem konstruktivem Aufwand möglich, um einer Verschlackung zu begegnen (Reinigung der Rückstände auf Rosten, Filteranlagen usw.). Aus diesem Grund wird Grünverschnitt zumeist durch Kompostierung entsorgt. Hierbei können Probleme dadurch entstehen, daß Schwermetalle in die mit Kompost bewirtschafteten Flächen eingetragen werden. Auch ist mit Entsorgungskosten in der Größenordnung von ca. DM 100,00 pro Tonne zu rechnen.

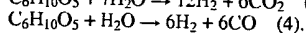
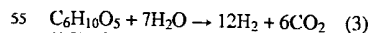
- Unabhängig hiervon kennt man die Herstellung von Wasserstoff, insbesondere hochreinem Wasserstoff, durch Luftverflüssigung im Zuge sogenannter Kryoverfahren. Die hierfür erforderlichen Anlagen sind aufwendig und teuer. – Hier will die Erfindung insgesamt Abhilfe schaffen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff, insbesondere hochreinem Wasserstoff, im Zuge der Vergasung von Biorohstoffen anzugeben, welches mit geringem Aufwand und hohem Wirkungsgrad arbeitet. Außerdem soll eine zur Durchführung des vorgenannten Verfahrens besonders geeignete Vorrichtung geschaffen werden.

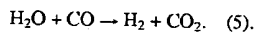
- Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff, insbesondere hochreinem Wasserstoff, im Zuge der Vergasung von insbesondere Biorohstoffen, z. B. Gräsern, in einer Reaktionszone vor, wonach

- der Biorohstoff in einem Verdampfungsreaktor in Anwesenheit von zugeführtem (regelmäßig überhitztem) Wasserdampf zu einem Wasserstoff enthaltenden Rohgas vergast wird, wonach weiter
- die Temperatur (und/oder der Druck) im Verdampfungsreaktor in der Reaktionszone so eingestellt wird, daß – insbesondere zur Vermeidung von Verschlackungen – der Dampfdruck auswählbarer Bestandteile der Biorohstoffe, z. B. Mineralien, so gering ist, daß diese Bestandteile mit während der Vergasung anfallender Asche aus dem Prozeß ausgetragen werden, und wonach abschließend
- der Wasserstoff mittels eines Heißgasfilters aus dem Rohgas ausgeschleust wird.

Die Erfindung geht zunächst einmal von der Erkenntnis aus, daß die Vergasung bzw. Verdampfung des Biorohstoffes hauptsächlich unter Berücksichtigung der beiden folgenden Reaktionskanäle abläuft:



- Neben Wasserstoff enthält das erzeugte Rohgas im wesentlichen Kohlendioxid ( $CO_2$ ) und Kohlenmonoxid ( $CO$ ). Selbstverständlich findet sich in dem Rohgas zunächst auch Wasserdampf, und zwar mit einem Anteil von ca. 30 Vol.-%. In einem Wasserabscheider kann das Rohgas von diesem Bestandteil befreit werden, so daß danach ein "trockenes" Rohgas bzw. ein Trockengas mit dem Hauptbestandteil Wasserstoff zur Verfügung steht. Schaltet man dem vorgenannten Wasserabscheider einen sogenannten "Shift-Reaktor" vor, so läßt sich der Wasserstoffanteil im Rohgas weiter erhöhen. Denn in diesem Shift-Reaktor findet eine sogenannte Watershift-Reaktion statt, bei welcher das erzeugte Kohlenmonoxid in Wasserstoff (und Kohlendioxid) unter Zufuhr von Wasserdampf in ausreichender Menge umgesetzt wird. Vereinfacht findet folgende Reaktion statt:



Das produzierte Trockengas (nach dem Wasserabscheider) weist ca. 50 bis 60 Vol.-% Wasserstoff, 15 bis 20 Vol.-% Kohlenmonoxid, 20 bis 25 Vol.-% Kohlendioxid und Methan zu ca. 3 bis 4 Vol.-% sowie Spurenelemente ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ...) auf. Im Anschluß an diese Maßnahmen zur Aufbereitung des Rohgases zu Trockengas wird dieses in einen Heißgasfilter geführt. Nach bevorzugter Ausführungsform wird dieser Heißgasfilter mit über  $300^\circ\text{C}$  heißem Rohgas unter einem Druck von über etwa 3 bar (entsprechend 0,3 MPa beaufschlagt, d. h. zur Gewinnung des Wasserstoffes ist keine zusätzliche Abkühlung nach Verlassen des Verdampfungsreaktors erforderlich. Vielmehr erfolgt die Trennung des Rohgases in Wasserstoff und Restgas bei den angegebenen Temperaturen in dem Heißgasfilter. Dieser ist im allgemeinen als Metallmembranfilter mit einem Basismetallträger, einer Zwischenlage aus Keramik und einem Metalldeckträger ausgebildet und trennt den ausgeschleusten (hochreinen) Wasserstoff physisch vom verbleibenden Restgas. Dies läßt sich im wesentlichen auf die zusammengesetzte Struktur des Heißgasfilters aus zwei Metallträgern mit der Zwischenlage aus Keramik zurückführen. - Tatsächlich kann lediglich Wasserstoff diesen Filter passieren, während alle übrigen Bestandteile - das Restgas - von dem Filter in der Art einer Rohrwandung fortgeführt werden. Dementsprechend lassen sich außerordentlich hohe Reinheitsgrade des erzeugten Wasserstoffes erreichen, welcher regelmäßig eine Reinheit von 99,999 bis 99,9999999 Vol.-% aufweist, je nach Ausführung und Auslegung des Heißgasfilters.

Im einzelnen ist der Metalldeckträger aus z. B. Palladium (-legierungen) oder Platin und die Zwischenlage aus beispielsweise Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) oder Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gefertigt. Dies hat zur Folge, daß der Rohgasstrom als erstes auf den Metalldeckträger aus Palladium auftrifft, welcher ausschließlich Wasserstoff durchläßt. Durch die Zwischenlage aus Keramik werden erfolgreich intermetallische Diffusionen unterdrückt, so daß bei steigendem Rohgasdruck auch der Durchfluß wächst. Im übrigen wirkt insbesondere der Metalldeckträger katalytisch, so daß im Rohgas befindliche Restkohlenwasserstoffe, Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) u. a. aufgespalten werden. Dies gilt zwar nicht für den in geringer Konzentration vorhandenen Chlorwasserstoff  $\text{HCl}$  (Salzsäure), welches vorliegend aufgrund der Edelstahlausführung sämtlicher Komponenten jedoch keine Rolle spielt. Vergleichbares gilt für das ebenfalls in geringer Konzentration im Rohgas befindliche Methan ( $\text{CH}_4$ ). Nach bevorzugter Ausführungsform wird die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich zwischen ca.  $450^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  eingestellt. Hierdurch läßt sich zum einen eine Teerkondensation in der Reaktionszone nachgeschalteten Anlagenabschnitten unterdrücken. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß das Teer bzw. Teerkondensat außer anderen Verbindungen im allgemeinen Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Anthracen und insbesondere Naphthalin enthält. Die untere Temperaturgrenze ( $450^\circ\text{C}$ ) ist so bemessen, daß die vorgenannten Verbindungen, insbesondere Naphthalin, auf jeden Fall in dampfförmigem Zustand vorliegen und nicht kondensieren können.

Zum anderen wird durch die angegebene obere Grenze ( $800^\circ\text{C}$ ) bewirkt, daß der Dampfdruck von im Biorohstoff eventuell enthaltenden Mineralien gering ist, folglich das Rohgas hiermit nicht belastet wird. Außerdem besteht durch diese Maßnahmen die Möglichkeit, radioaktiv belasteten Grünverschnitt zu entsorgen. Da Pflanzen, insbesondere Gräser, relativ viel Alkali- und Erdalkalimetalle als Dünger benötigen, sind radioaktiv verseuchte Gräser bzw. Biorohstoffe regelmäßig mit dem Alkalimetall Cäsium 137 ( $\text{Cs}137$ ) und dem Erdalkalimetall Strontium 90 ( $\text{Sr}90$ ) belastet. Durch entsprechende Einstellung der Vergasungstemperatur im Verdampfungsreaktor bzw. in der Reaktionszone läßt sich erreichen, daß das Rohgas von beispielsweise bei der Vergasung entstehendem Cäsiumoxid unbelastet bleibt. Wenn nun noch das mittels des Heißgasfilters abgetrennte Restgas nach bevorzugter Ausführungsform in einem geschlossenen Kreislauf geführt und zur Wärmeerzeugung in dem Verdampfungsreaktor eingesetzt wird, wird insgesamt eine selektive Gasreinigung erreicht. Die vorgenannten radioaktiven Bestandteile werden gleichsam aus den Biorohstoffen entfernt und lassen sich über die anfallende Asche als Sondermüll entsorgen. Dies ist mit erheblichen Vorteilen verbunden, da das Volumen an radioaktiv belastetem Material drastisch reduziert wird, nämlich von der Masse der verseuchten Pflanzen auf die im Zuge der Vergasung als Sondermüll anfallende Asche.

Selbstverständlich liegt es auch im Rahmen der Erfindung, das Restgas nicht in einem geschlossenen Kreislauf zu führen, sondern zu verbrennen oder unter Umständen zur Verstromung einer Hochtemperaturbrennstoffzelle zuzuführen. Das Restgas weist einen über den Partialdruck und/oder die Temperatur im Heißgasfilter einstellbaren Wasserstoffanteil auf. Sofern der erzeugte hochreine Wasserstoff in einer angeschlossenen Niederdruck-Brennstoffzelle verstromt wird, kann durch diese Maßnahme die Diffusionsrate durch den Heißgasfilter weiter beeinflusst werden. Jedenfalls läßt sich der im Restgas befindliche Anteil an Wasserstoff einstellen. Dieser muß im allgemeinen mindestens 5 Vol.-% betragen, um die Zündgrenze des Restgases zu überschreiten. Meistens arbeitet man mit ca. 20 Vol.-% Wasserstoffanteil, damit das Restgas problemlos verbrannt werden kann. In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, daß zur Wirkungsgradoptimierung nicht nur die Tatsache beiträgt, daß der hochreine Wasserstoff ohne Abkühlung mittels des Heißgasfilters gewonnen wird. Vielmehr steht hierdurch für die Verbrennung auch ein Restgas zur Verfügung, welches bereits eine Temperatur von mehreren  $100^\circ\text{C}$  aufweist. Dieses wird hauptsächlich in einem Pulsbrenner mit Helmholtz-Resonator verbrannt, wobei die im Abgas des Pulsbrenners befindliche Wärmeenergie zur Wasserdampferzeugung in einem Dampferzeuger eingesetzt wird. Der nicht in Wärmeenergie im Pulsbrenner umgesetzte Energieinhalt des Restgases (ca. 50%) dient folglich der Wasserdampferzeugung für den Verdampfungsreaktor. Hierdurch ist eine nochmalige Steigerung des Wirkungsgrades möglich. Dies alles gelingt bei geringem verfahrensmäßigem und anlagentechnischem Aufwand. An dieser Stelle (d. h. bei der Ausnutzung der im Restgas befindlichen Wärmeenergie) kann auch ein Wärmetauscher in Verbindung mit einem direkt beheizten Dampferzeuger zum Einsatz kommen. Dieser Wärmetauscher wird entweder durch das Rohgas direkt oder nach seiner Verbrennung durch die entstehenden Verbrennungsgase beheizt und unterstützt den Wasserdampferzeugungsprozeß.

Die Vorteile der Erfindung sind insbesondere darin zu sehen, daß in der Regel kostenpflichtig zu entsorgende Biorohstoffe zur Erzeugung von hochreinem Wasserstoff umgesetzt werden können. Dies geschieht mit einem außerordentlich hohen Wirkungsgrad für die Wasserstoffumsetzung, welcher im Bereich von 100% (Verhältnis von erzeugtem zu im Brennstoff enthaltenen Wasserstoff) bzw. 50% (Verhältnis von erzeugtem zu im Wasserdampf enthaltenen Wasserstoff) liegt. Die Reinheit des erzeugten Wasserstoffes erlaubt seine Verwendung im Bereich der Elektronikindustrie, insbesondere Halbleiterfertigung, ebenso wie für lebensmitteltechnische Anwendungen, beispielsweise im Bereich der Margarineherstellung. Dies alles gelingt auch für den Fall, daß radioaktiv belastete Biorohstoffe, insbesondere Gräser, umgesetzt

werden. Denn die physische Trennung des Restgases von dem entstehenden Reingas (Wasserstoff) ermöglicht die Führung des Restgases in einem geschlossenen Kreislauf. Folglich lassen sich Kontaminationen gezielt über die anfallende Asche aus dem Prozeß austragen.

Unabhängig davon eignet sich das vorgestellte Verfahren praktisch für jede Art von biologischen Rohstoffen, insbesondere auch zur Gewinnung von Wasserstoff aus Klärschlamm. Auch andere in der Landwirtschaft anfallende Reststoffe wie beispielsweise Textil- oder Baumwollfasern, zerkleinertes Altpapier, Sägemehl, Rindenabfall, fein gehäckseltes Stroh oder Heu, sogar tierische Abfälle, lassen sich verarbeiten. Es wird dezentral Wasserstoff zur Verfügung gestellt, welcher aufgrund seiner Reinheit für jedweden bekannten Verwendungszweck geeignet ist. Insbesondere können Elektroenergiegewinnungsanlagen dezentral in kleiner oder mittel großer Auslegung verwirklicht werden. Denn der umsetzbare Biorohstoff ist praktisch überall vorhanden, so daß anfallende Logistikkosten auf das absolute Minimum reduziert werden können. Im übrigen muß berücksichtigt werden, daß das bei der Umsetzung der Biorohstoffe freigesetzte Kohlendioxid global einen geschlossenen Stoffkreislauf durchläuft. Denn dieses Gas wird später der Atmosphäre zur Bildung pflanzlicher Biorohstoffe wieder entzogen. Im übrigen werden schädliche Spurengase wie Ammoniak oder Stickoxide nicht erzeugt. Letzteres läßt sich auf die katalytische Wirkung des Heißgasfilters zurückführen. In der Regel entsteht als einziger Reststoff ökologisch unbedenkliche Asche, welche als Mineraldünger eingesetzt werden kann. Sofern radioaktiv belastete Biorohstoffe zu hochreinem Wasserstoff umgesetzt werden, wird der Anteil an radioaktiv belasteter Materie drastisch reduziert und läßt sich im Rahmen der als Sondermüll anfallenden Asche problemlos entsorgen. Schließlich wird insbesondere bei einer Kopplung mit einer Brennstoffzelle chemisch reines Wasser produziert, welches vielfältig als Wertstoff genutzt werden kann. Anstelle den Wasserstoff zu verstromen besteht auch die Möglichkeit, den ausgeschleusten (produzierten) Wasserstoff zusammen mit während des Herstellungsprozesses anfallendem oder von außen zugeführtem Kohlendioxid zu Methanol (insbesondere hochreinem Methanol) zu synthetisieren.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, insbesondere hochreinem Wasserstoff, im Zuge der Vergasung von insbesondere Biorohstoffen, z. B. Gräsern, in einer Reaktionszone, insbesondere zur Durchführung des vorgenannten Verfahrens, mit

- einem Verdampfungsreaktor zur Vergasung des Biorohstoffes in Anwesenheit von zugeführtem Wasserdampf zu einem Wasserstoff enthaltenden Rohgas, wobei
- die Temperatur im Verdampfungsreaktor in der Reaktionszone so eingestellt ist, daß - insbesondere zur Vermeidung von Verschlackungen - der Dampfdruck auswählbarer Bestandteile der Biorohstoffe, z. B. Mineralien, so gering ist, daß diese Bestandteile mit während der Vergasung anfallender Asche aus dem Prozeß austragbar sind, und mit
- einem Heißgasfilter zur Ausschleusung des (hochreinen) Wasserstoffes aus dem Rohgas.

Vorteilhafte Ausgestaltungen dieser Vorrichtung sind in den Patentansprüchen 13 bis 15 beschrieben.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert; es zeigen:

Fig. 1 den schematischen Aufbau einer erfindungsgemäßen Vorrichtung und  
Fig. 2 den verwendeten Heißgasfilter.

In den Figuren ist eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, insbesondere hochreinem Wasserstoff, im Zuge der Vergasung von Biorohstoffen B, z. B. Gräsern, in einer Reaktionszone gezeigt. Diese Vorrichtung weist in ihrem grundsätzlichen Aufbau einen Verdampfungsreaktor 1 zur Vergasung des Biorohstoffes B in Anwesenheit von zugeführtem Wasserdampf zu einem Wasserstoff enthaltenden Rohgas auf. Zusätzlich ist ein Heißgasfilter 2 zur Ausschleusung hochreinen Wasserstoffes  $H_2$  vorgesehen. Der Wasserdampf zur Zuführung in den Verdampfungsreaktor 1 wird in einem separaten Dampferzeuger 3 produziert. Auf diese Weise läßt sich ein höherer thermischer Wirkungsgrad im Vergleich zu der Vorgehensweise erreichen, wonach Biorohstoffe mit hohem Wasseranteil in den Verdampfungsreaktor 1 eingebracht werden. Die Temperatur im Verdampfungsreaktor 1 ist in der Reaktionszone so eingestellt, daß der Dampfdruck auswählbarer Bestandteile der Biorohstoffe B, z. B. Mineralien, so gering ist, daß diese Bestandteile mit während der Vergasung anfallender Asche A aus dem Prozeß austragbar sind. Dies ist im einzelnen schon beschrieben worden. Im Verdampfungsreaktor 1 werden darüber hinaus die eingangs angegebenen Stoffe, z. B. Kunststoffe, Öle usw. (infolge der reduzierenden Atmosphäre) gecrackt und in  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und  $HCl$  umgewandelt. Im Gegensatz zu einem Verbrennungsprozeß findet keine Bildung von Dioxinen statt.

Das den Verdampfungsreaktor 1 verlassende Rohgas weist ca. 30 Vol.-% Wasserdampf  $H_2O$  neben dem Hauptbestandteil Wasserstoff  $H_2$  auf. Daneben finden sich noch die Bestandteile Kohlendioxid  $CO_2$ , Kohlenmonoxid  $CO$  und Methan  $CH_4$ . Zusätzlich sind im Rohgas Spurenelemente wie Chlorwasserstoff  $HCl$ , Ammoniak  $NH_3$  und Schwefelwasserstoff  $H_2S$  vorhanden. Der vorhandene Wasserdampf kann mittels eines Wasserabscheiders 4 aus dem Rohgas entfernt werden oder wird - bei nicht vorhandenem Wasserabscheider 4 - für die nachfolgend beschriebene Shift-Reaktion verwendet. Zusätzlich ist ein Staubfilter 5 zur Staubreinigung vorgesehen. Das solchermaßen von Staub S befreite Rohgas wird anschließend optional einem Shiftreaktor 6 zugeführt. Dieser Shiftreaktor 6 wird aus einer Heißdampfquelle mit Wasserdampf  $H_2O$  in ausreichender Menge und mit der erforderlichen Temperatur beaufschlagt, so daß das Kohlenmonoxid  $CO$  des Rohgases in einer Watershift-Reaktion zu Wasserstoff  $H_2$  und Kohlendioxid  $CO_2$  entsprechend der Gleichung (5) umgesetzt wird.

Nach Passieren des Staubfilters 5, des Shiftreaktors 6 und des Wasserabscheiders 4 gelangt das getrocknete Rohgas in den bereits angesprochenen Heißgasfilter 2. Die Temperatur des Rohgases beträgt ca.  $500^\circ C$  und sein Druck liegt im Bereich von etwa 7 bar, entsprechend 0,7 MPa. Der Heißgasfilter 2 ist als Metallmembranfilter mit einem Basismetallträger 7a, einer Zwischenlage 7b aus Keramik und einem Metalldeckträger 7c ausgeführt und trennt den ausgeschleusten hochreinen Wasserstoff  $H_2$  physisch vom verbleibenden Restgas. Der Aufbau dieses Heißgasfilters 2 ist im einzelnen in Fig. 2 dargestellt. Die Zwischenlage 7b besteht vorliegend aus Siliziumdioxid  $SiO_2$  oder Aluminiumoxid  $Al_2O_3$ . Als Material für den Metalldeckträger 7c kommen regelmäßig Palladium (-legierungen) oder Platin in Frage. Jedenfalls erlaubt

## DE 19/ 34 259 A 1

der solchermaßen aufgebaute Heißgasfilter 2 die Abtrennung von hochreinem Wasserstoff  $H_2$  aus dem Rohgas.

Nach Passieren des Heißgasfilters 2 wird das Rohgas im Sinne eines geschlossenen Kreislaufes als mittels des Heißgasfilters 2 abgetrenntes Restgas dem Verdampfungsreaktor 1 wieder zugeführt. Der Anteil des Wasserstoffs im Restgas läßt sich über den Partialdruck und/oder die Temperatur im Heißgasfilter 2 einstellen. Regelmäßig beträgt dieser Wasserstoffanteil im Restgas mindestens 5 Vol.-%, um die Zündgrenze zu überschreiten.

Im einzelnen wird das Restgas einem Pulsbrenner 9 zugeführt, welcher das Restgas unter Wärmeerzeugung verbrennt. Der Pulsbrenner 9 besitzt einen Helmholtz-Resonator zur effektiven Gasführung. D.h., man nutzt die sich im Resonator bzw. Hohlraum einstellenden Schwingungen, insbesondere in der Grundfrequenz, aus, um das Restgas in den Pulsbrenner 9 effektiv einzuführen.

Das den Pulsbrenner 9 verlassende Abgas, welches im wesentlichen Kohlendioxid  $CO_2$  und Wasserdampf  $H_2O$  enthält, läßt sich zur Unterstützung der Verdampfung von Wasser  $H_2O$  im Dampferzeuger 3 einsetzen. D.h., die im Abgas befindliche Wärme wird zur Verdampfung ausgenutzt. Dabei wird das Kohlendioxid an die Atmosphäre abgegeben, während der Wasserdampf in den Verdampfungsreaktor 1 eingeführt werden kann.

Nach dem Ausführungsbeispiel wird der erzeugte hochreine Wasserstoff  $H_2$  zum Betrieb einer Brennstoffzelle 8, insbesondere PEM (Protonen-Exchange-Membrane)-Brennstoffzelle 8 verwendet. Eine Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle 8 besteht in ihrem grundsätzlichen Aufbau aus zwei (Platin-)Bleichen, welche in eine elektrolytische Lösung tauchen. Ein (Platin-)Blech wird von gasförmigem Wasserstoff umspült. Das andere Platinblech wird von (in der Luft befindlichem) Sauerstoff umspült. Insgesamt laufen die folgenden Reaktionsmechanismen ab:

Anode:  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$  (6)

Kathode:  $2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$  (7)

Summe:  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + \text{Elektrizität}$  (8).

Der Witz der Brennstoffzelle besteht darin, daß die von jedem Wasserstoffatom abgegebenen Elektronen nicht direkt vom Wasserstoff auf den Sauerstoff übertragen werden, sondern erst auf das eine (Platin-)Blech abgegeben werden und von dort aus beispielsweise über einen Draht zum anderen Blech gelangen und folglich dem Sauerstoff zugeführt werden. Im Ergebnis wird Elektrizität erzeugt, wobei sich die einstellende elektrische Spannung zwischen den beiden (Platin-)Bleichen direkt aus der freien Reaktions-Enthalpie der Wasserstoff/Sauerstoff-Reaktion berechnen läßt. Sie beträgt in etwa 1,2 Volt.

Die gezeigte PEM-Niederdruck-Brennstoffzelle 8 unterscheidet sich von herkömmlichen Brennstoffzellen 8, die beispielsweise Kaliumhydroxid als Elektrolyt verwenden dadurch, daß als Elektrolyt eine Fluorcarbon-Ionen-Austausch-Membran eingesetzt wird. Folglich findet ein Elektrolyt im Sinne eines festen Polymers Verwendung, so daß sich der Herstellungsprozeß vereinfachen läßt und Korrosionen verhindert sowie die Lebensdauer erhöht wird. Durch im Rohgas befindliche Restfeuchtigkeit bleibt die eingesetzte Polymermembran elastisch. Die Arbeitstemperatur liegt bei weniger als  $100^\circ C$ . Die Funktionsweise entspricht einer alkalischen Zelle mit dem Unterschied, daß das Wasserstoffproton  $H^+$  den wandernden bzw. ausgetauschten Ladungsträger darstellt. Den vorgenannten Reaktionsmechanismen (6) bis (8) entsprechend, entsteht hochreines Wasser  $H_2O$ , welches beispielsweise dem Prozeß wieder zugeführt werden kann (gestrichelte Darstellung). Selbstverständlich sind auch andere Anwendungen denkbar. Dies gilt auch für den erzeugten hochreinen Wasserstoff, welcher sich vorteilhaft in der Halbleiterfertigung oder Lebensmittelindustrie einsetzen läßt.

Insgesamt werden folgende Gasmengen erzeugt (wobei aus 1 Tonne Brennstoff bzw. Biorohstoff ca. 100 kg reiner Wasserstoff gewonnen wird):

Durchsatzmengen pro Stunde bei Entsorgung von 1 Tonne/h Gräsern unter Zusatz von 1,3 Tonnen/h Wasserdampf nach der Shift-Reaktion (in Norm cbm)

$H_2$	$CO_2$	CO	$CH_4$
1401,2	727,7	18,2	84,2

extrahierter reiner Wasserstoff

1120

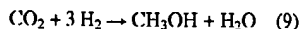
Restgas:

287	727,7	18,2	84,2
-----	-------	------	------

Die Tatsache, daß das Restgas geringfügig mehr Wasserstoff als die Differenz aus in den Verdampfungsreaktor 1 eingeführtem Rohgas und extrahiertem reinen Wasserstoff aufweist, läßt sich darauf zurückführen, daß in dem Heißgasfilter 2 ein geringer Anteil an Wasserstoff durch das Aufbrechen von  $NH_3$  und höherer Kohlenwasserstoffe entsteht.

Sodern der gewonnene Wasserstoff in der Niederdruck-PEM-Brennstoffzelle 8 verstromt wird, läßt sich bei einer Zellenspannung von ca. 0,8 Volt mit angeschlossenem Thyristorwandler aus 1 Tonne Biorohstoff B/h 2 MWh Wechselstrom erzeugen.

Im Rahmen der Erfindung besteht darüber hinaus die Möglichkeit, den erzeugten (hochreinen) Wasserstoff für eine Methanolsynthese in Verbindung mit  $CO_2$  nach der Haupt-Reaktionsgleichung



einzusetzen. Dabei eignet sich insbesondere das im Abgas des Pulsbrenners 9 vorhandene  $\text{CO}_2$  für die obige Synthese (selbstverständlich nach einer gegebenenfalls erforderlichen Reinigung). Vorteilhaft ist hierbei, daß die bei der Methanolerzeugung obligatorischen Katalysatoren nicht durch üblicherweise in den Rohgasen enthaltenen Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) angegriffen werden, da sowohl der produzierte Wasserstoff als auch das Kohlendioxid im wesentlichen schwefelwasserstofffrei sind. – Selbstverständlich ist auch (alternativ oder zusätzlich) eine Methanolsynthese unter Verwendung von Kohlenmonoxid möglich.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff, insbesondere hochreinem Wasserstoff, im Zuge der Vergasung von insbesondere Biorohstoffen (B), z. B. Gräsern, in einer Reaktionszone, wonach
  - der Biorohstoff (B) in einem Verdampfungsreaktor (1) in Anwesenheit von zugeführtem Wasserdampf zu einem Wasserstoff enthaltenden Rohgas vergast wird, wonach ferner
  - die Temperatur im Verdampfungsreaktor (1) in der Reaktionszone so eingestellt wird, daß der Dampfdruck auswählbarer Bestandteile der Biorohstoffe (B), z. B. Mineralien, so gering ist, daß diese Bestandteile mit während der Vergasung anfallender Asche (A) aus dem Prozeß ausgetragen werden, und wonach abschließend
  - der Wasserstoff mittels eines Heißgasfilters (2) aus dem Rohgas ausgeschleust wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der Reaktionszone im Bereich zwischen ca.  $450^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Heißgasfilter (2) mit über  $300^\circ\text{C}$  heißem Rohgas unter einem Druck von über etwa 3 bar (0,3 MPa) beaufschlagt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Heißgasfilter (2) als Metallmembranfilter mit einem Basismetallträger (7a), einer Zwischenlage (7b) aus Keramik und einem Metalldeckträger (7c) ausgebildet ist und den ausgeschleusten (hochreinen) Wasserstoff vom verbleibenden Restgas trennt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das mittels des Heißgasfilters (2) abgetrennte Restgas in einem geschlossenen Kreislauf geführt und zur Wärmeerzeugung in dem Verdampfungsreaktor (1) eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Restgas einen über den Partialdruck und/oder die Temperatur im Heißgasfilter (2) einstellbaren Wasserstoffanteil aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffanteil im Restgas auf mindestens 5 Vol.-% eingestellt wird, um die Zündgrenze des Restgases zu überschreiten.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Restgas in einem Pulsbrenner (9) mit Helmholtz-Resonator verbrannt wird und die im Abgas des Pulsbrenners (9) enthaltene Wärmeenergie zur Wasserdampferzeugung in einem Dampferzeuger (3) eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der gewonnene Wasserstoff eine Reinheit von 99,999 bis 99,9999999 Vol.-% aufweist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der ausgeschleuste Wasserstoff in einer Brennstoffzelle (8), insbesondere PEM-Brennstoffzelle (8), bei unter  $100^\circ\text{C}$ , insbesondere im Bereich von  $50^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$ , verstromt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der ausgeschleuste Wasserstoff zusammen mit während des Herstellungsprozesses anfallendem oder von außen zugeführtem Kohlendioxid zu Methanol synthetisiert wird.
12. Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, insbesondere hochreinem Wasserstoff, im Zuge der Vergasung von insbesondere Biorohstoffen (B), z. B. Gräsern, in einer Reaktionszone, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, mit
  - einem Verdampfungsreaktor (1) zur Vergasung des Biorohstoffes (B) in Anwesenheit von zugeführtem Wasserdampf zu einem Wasserstoff enthaltenden Rohgas, wobei
  - die Temperatur im Verdampfungsreaktor (1) in der Reaktionszone so eingestellt ist, daß der Dampfdruck auswählbarer Bestandteile der Biorohstoffe (B), z. B. Mineralien, so gering ist, daß diese Bestandteile mit während der Vergasung anfallender Asche (A) aus dem Prozeß austragbar sind, und mit
  - einem Heißgasfilter (2) zur Ausschleusung des Wasserstoffes aus dem Rohgas.
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Heißgasfilter (2) als Metallmembranfilter mit einem Basismetallträger (7a), einer Zwischenlage (7b) aus Keramik, z. B. Siliziumdioxid oder Aluminiumdioxid, und einem Metalldeckträger (7c) aus z. B. Palladium (-legierungen) oder Platin ausgebildet ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfungsreaktor (1) einen Pulsbrenner (6) zur Wärmeerzeugung aus in dem Heißgasfilter (2) abgetrenntem Restgas aufweist, welcher zur effektiven Gasführung einen Helmholtz-Resonator besitzt.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verstromung des erzeugten Wasserstoffes eine Brennstoffzelle (8), insbesondere PEM-Brennstoffzelle (8), vorgesehen ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

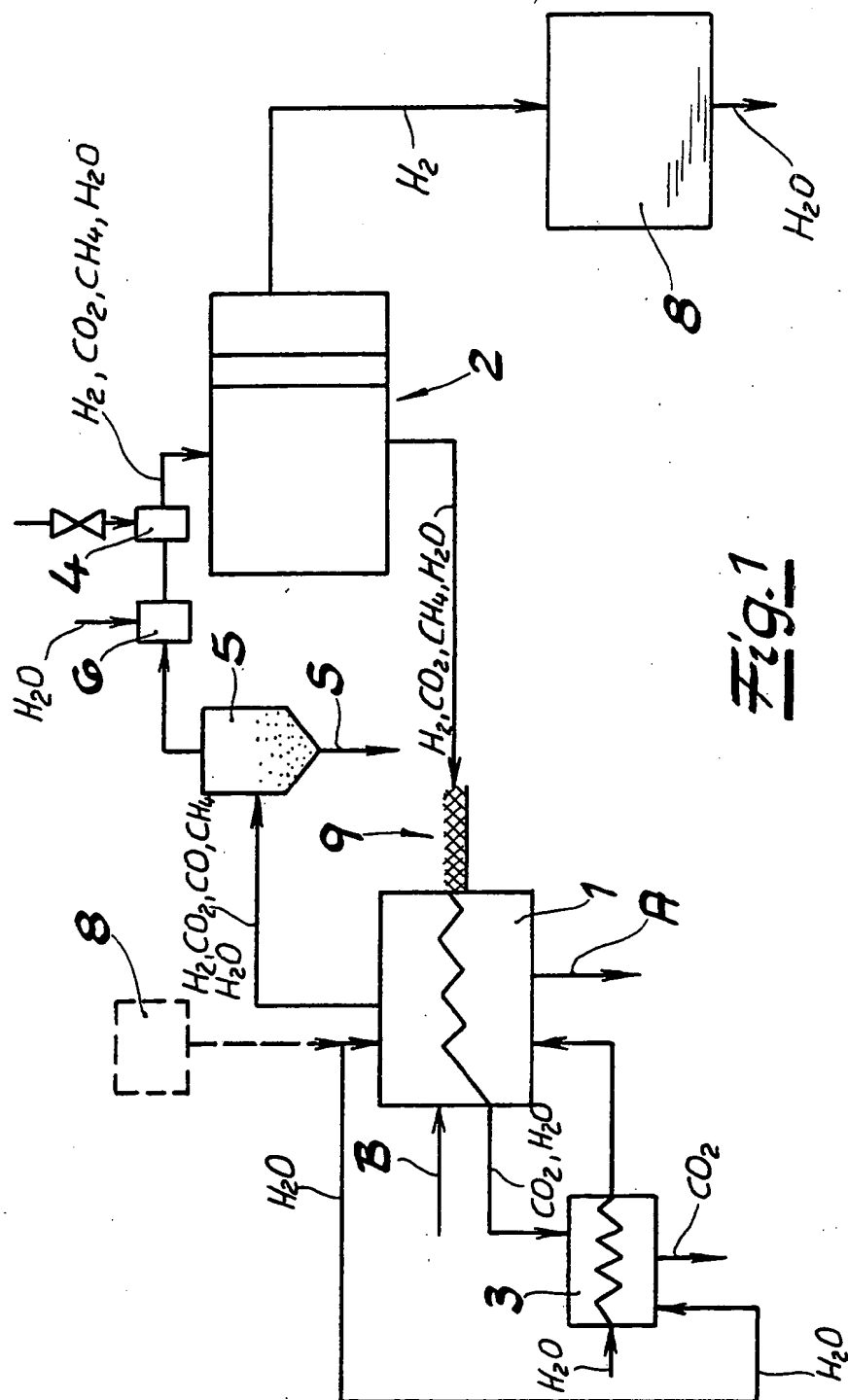


Fig. 1

Fig. 2

